

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

196DK037 特開平 10-87390

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 4 月 7 日

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

C06D 5/00

C06D 5/00

2

B60R 21/26

B60R 21/26

C06B 45/00

C06B 45/00

審査請求 未請求 請求項の数 30 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平 8-201802
(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 7 月 31 日
(31) 優先権主張番号 特願平 7-259953
(32) 優先日 平 7 (1995) 10 月 6 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平 8-192294
(32) 優先日 平 8 (1996) 7 月 22 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町 1 番地
(72) 発明者 大和 洋
兵庫県姫路市網干区新在家 940 衣掛寮
(72) 発明者 平田 哲正
兵庫県姫路市大津区大津町 1-16-96
(72) 発明者 高堀 健
兵庫県担保郡太子町沖代字高岡 198-1
-706
(72) 発明者 横山 拓志
兵庫県姫路市北新在家 3-12-2
(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エアバッグ用ガス発生剤

(57) 【要約】

【課題】 発熱量を抑えると十分な燃焼速度が得られないガス発生剤組成物を、成型することによりエアバッグ用ガス発生剤に適用可能な燃焼性能を持たせる。

【解決手段】 ガス発生剤組成物を単孔円筒状に成型してなり、該ガス発生剤組成物の 70kgf/cm^2 の圧力下における燃焼速度 r (mm/秒) と厚み W (mm) との関係が $0.005 \leq W / (2 \cdot r) \leq 0.1$ で表される範囲にあるエアバッグ用ガス発生剤成型体。燃焼速度は好ましくは 1 乃至 12.5mm/秒 の範囲である。又かかる単孔円筒状成型体とするに適した含窒素有機化合物、酸化剤、スラグ形成剤及びバインダーからなる新規な組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス発生剤組成物を単孔円筒状に成型してなり、該ガス発生剤組成物の $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力下における線燃焼速度 r (mm/秒) と、成型体の厚み W (mm) との関係が $0.005 \leq W/(2 \cdot r) \leq 0.1$ で表される範囲にあるエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項2】 $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力下における線燃焼速度が 1 乃至 $12.5\text{mm}/\text{秒}$ の範囲にあるガス発生剤組成物を、単孔円筒状に成型してなる請求項1記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項3】 $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力下における線燃焼速度が 5 乃至 $12.5\text{mm}/\text{秒}$ の範囲にある請求項1又は2記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項4】 単孔円筒状成型体の外径が 6mm 以下、厚みに対する長さの比が 1 以上である請求項1乃至3の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項5】 単孔円筒状成型体の外径が 1.5～3mm、長さが 0.5～5mm である請求項1乃至4の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項6】 ガス発生剤組成物が含窒素有機化合物及び酸化剤にバインダーと、必要に応じスラグ形成剤を添加してなる請求項1乃至5の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項7】 ガス発生剤組成物が、(a) 含窒素有機化合物 25～60重量%、(b) 酸化剤 40～65重量%、(c) スラグ形成剤 1～20重量%、(d) バインダー 3～12重量% から成るものである請求項6記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項8】 含窒素有機化合物がニトログアニジン、酸化剤が硝酸ストロンチウムであり、バインダーがカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、スラグ形成剤が酸性白土である請求項6記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項9】 ガス発生剤組成物が、(a) ニトログアニジン 25～60重量%、(b) 硝酸ストロンチウム 40～65重量%、(c) 酸性白土 1～20重量%、(d) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 3～12重量% から成るものである請求項8記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項10】 含窒素有機化合物がジシアンジアミドであり、酸化剤が硝酸ストロンチウム及び酸化銅であり、バインダーがカルボキシメチルセルロースナトリウム塩である請求項6記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項11】 ジシアンジアミドを 8 乃至 20重量%、硝酸ストロンチウムを 11.5 乃至 55重量%、酸化剤を 24.5 乃至 80重量%、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を 0.5 乃至 8重量% 含有させる請求項10記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項12】 含窒素有機化合物及び酸化剤にバイン

ダーと、必要に応じスラグ形成剤を添加してなり、 $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力下における線燃焼速度が 1 乃至 $12.5\text{mm}/\text{秒}$ の範囲にあるガス発生剤組成物を、単孔円筒状に圧伸成型することを特徴とするエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項13】 含窒素有機化合物がニトログアニジン、酸化剤が硝酸ストロンチウムであり、バインダーがカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、スラグ形成剤が酸性白土である請求項12記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項14】 ガス発生剤組成物が、(a) ニトログアニジン 25～60重量%、(b) 硝酸ストロンチウム 40～65重量%、(c) 酸性白土 1～20重量%、(d) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 3～12重量% である、請求項13記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項15】 含窒素有機化合物がジシアンジアミドであり、酸化剤が硝酸ストロンチウム及び酸化銅であり、バインダーがカルボキシメチルセルロースナトリウム塩である請求項12記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項16】 ジシアンジアミドを 8 乃至 20重量%、硝酸ストロンチウムを 11.5 乃至 55重量%、酸化銅を 24.5 乃至 80重量%、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を 0.5～8重量% 含有させる請求項15記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項17】 外径が 6mm 以下、厚みに対する長さの比が 1 以上である単孔円筒状に圧伸成型する請求項12～16の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項18】 外径 1.5～3mm、長さ 0.5～5mm の単孔円筒状に圧伸成型する請求項12～16の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項19】 A. (a) 約 25～60重量% の含窒素有機化合物

(b) 約 40～65重量% の酸化剤

(c) 約 1～20重量% のスラグ形成剤

(d) 約 3～12重量% のバインダー

からなる組成物を

B. 水又は溶媒を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を金型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥させる

エアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項20】 A. (a) 約 25～60重量% の含窒素有機化合物

(b) 約 40～65重量% の酸化剤

(c) 約 1～20重量% のスラグ形成剤

(d) 約 3～12重量% の水溶性バインダー

からなる組成物を

B. 水を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を金型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥させる

エアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法、

〔請求項 2 1〕 (a) 約 25～60 重量% のニトログアニジン

(b) 約 40～65 重量% の酸化剤

(c) 約 1～20 重量% のスラグ形成剤

(d) 約 3～12 重量% のバインダー

から成るエアバッグ用ガス発生剤組成物、

〔請求項 2 2〕 酸化剤がアルカリ金属又はアルカリ土類金属から選ばれたカチオンを含む硝酸塩の少なくとも 1 種から選ばれた酸化剤であり、スラグ形成剤がアルミノケイ酸塩を主成分とする天然に産する粘土並びに人工的粘土及びタルクの少なくとも 1 種から選ばれたスラグ形成剤であり、バインダーがカルボキシメチルセルロースの金属塩、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ニトロセルロース、澱粉等の多糖誘導体である請求項 2 1 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物、

〔請求項 2 3〕 (a) 約 30～40 重量% のニトログアニジン

(b) 約 40～65 重量% の硝酸ストロンチウム

(c) 約 3～7 重量% の酸性白土及び

(d) 約 4～12 重量% のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

から成る請求項 2 2 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物、

〔請求項 2 4〕 (a) 35 重量% のニトログアニジン

(b) 50 重量% の硝酸ストロンチウム

(c) 5 重量% の酸性白土及び

(d) 10 重量% のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

から成る請求項 2 3 記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物、

〔請求項 2 5〕 ジシアンジアミドを 8 乃至 20 重量%、硝酸ストロンチウムを 11.5 乃至 55 重量%、酸化剤を 24.5 乃至 80 重量%、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を 0.5 乃至 8 重量% 含有するエアバッグ用ガス発生剤組成物、

〔請求項 2 6〕 A. (a) 約 25～60 重量% の含空素有機化合物

(b) 約 40～65 重量% の酸化剤

(c) 約 1～20 重量% のスラグ形成剤

(d) 約 3～12 重量% のバインダー

から成る組成物を

B. 水又は溶媒を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を金型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥してなる

エアバッグ用ガス発生剤成型体、

〔請求項 2 7〕 A. (a) 約 25～60 重量% の含空素有機化合物

(b) 約 40～65 重量% の酸化剤

(c) 約 1～20 重量% のスラグ形成剤

(d) 約 3～12 重量% の水溶性バインダー

10 から成る組成物を

B. 水を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を金型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥してなる

エアバッグ用ガス発生剤成型体、

〔請求項 2 8〕 (a) 約 25～60 重量% のニトログアニジン

(b) 約 40～65 重量% の硝酸ストロンチウム

(c) 約 1～20 重量% の酸性白土及び

20 (d) 約 3～12 重量% のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

から成る組成物を、外径 1.5～3 mmφ、長さ 0.5～5 mm の単孔円筒状とした請求項 2 6 又は 2 7 記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体、

〔請求項 2 9〕 ガス発生剤として請求項 1～9、10、11、26、27、28 の何れか 1 項記載の単孔円筒状エアバッグ用ガス発生剤成型体を用いたインフレーターシステム、

〔請求項 3 0〕 ガス発生剤として請求項 2 1～24、25 の何れか 1 項記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物を用いたインフレーターシステム、

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕 本発明は、エアバッグシステムを膨張させるために燃焼してガス成分を供給するガス発生剤成型体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、自動車、航空機等に搭載される人体保護のために供せられるエアバッグシステムにおいて作動ガスとなるガス発生剤の新規な組成物及びその剤形に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕 自動車等の車両が高速で衝突した際に、慣性により搭乗者がハンドルや前面ガラス等の車両内部の硬い部分に衝突して負傷又は死亡することを防ぐために、ガスによりバッグを急速に膨張させ、搭乗者の危険な箇所への衝突を防ぐエアバッグシステムが開発されている。このエアバッグシステムに用いるガス発生剤に対する要求は、バッグ膨張時間が非常に短時間、通常 40 乃至 50 ミリ秒以内であること、さらにバッグ内の雰囲気对人体に対して無害すなわち車内の空気組成に近いもので

あることなど非常に厳しい。

〔0003〕現在、エアバッグシステムに一般的に用いられているガス発生基剤としては、無機アジド系化合物、特にアジ化ナトリウムがあげられる。アジ化ナトリウムは燃焼性という点では優れているが、ガス発生時に副生するアルカリ成分は毒性を示し、搭乗者に対する安全性という点で、上記の要求を満たしていない。また、それ自体も毒性を示すことから、廃棄した場合の環境に与える影響も懸念される。

〔0004〕これらの欠点を補うため、アジ化ナトリウム系に替わるいわゆる非アジド系ガス発生剤も幾つか開発されてきている。例えば、特開平 3-208878 にはテトラゾール、トリアゾール又はこれらの金属塩とアルカリ金属硝酸塩等の酸素含有酸化剤を主成分とした組成物が開示されている。また、特公昭 64-6156、特公昭 64-6157 においては、水素を含まないピテトラゾール化合物の金属塩を主成分とするガス発生剤が開示されている。

〔0005〕更に特公平 6-57629 にはテトラゾール、トリアゾールの遷移金属錯体を含むガス発生剤が示されている。また、特開平 5-254977 にはトリアミノグアニジン硝酸塩を含むガス発生剤が、特開平 6-239683 にはカルボヒドラジドを含むガス発生剤が、特開平 7-61885 には酢酸セルロースとニトログアニジンを含む酸素含有非金属化合物を含むガス発生剤が示されている。更に、USP 5,125,684 では 15~30% のセルロース系バインダーと共存するエネルギー物質としてニトログアニジンの使用が開示されている。また、特開平 4-265292 ではテトラゾール及びトリアゾール誘導体と酸化剤及びスラグ形成剤とを組み合わせたガス発生剤組成物が開示されている。

〔0006〕

〔発明が解決しようとする課題〕ところが、含酸素有機化合物は一般的に燃焼において、化学当量分、すなわち化合物分子中の炭素、水素その他の元素の燃焼に必要な量の酸素を発生させるだけの酸化剤を用いる際、アジド系化合物に比べて発熱量が大きいという欠点を有する。エアバッグシステムとしては、ガス発生剤の性能だけでなく、そのシステム自体が通常の運転に際して邪魔にならない程度の大きさであることが必須であるが、ガス発生剤の燃焼時の発熱量が大きいと、ガス発生器を設計する場合除熱のための付加的な部品を必要とし、ガス発生器自体の小型化が不可能である。酸化剤の種類を選択することにより発熱量を低下させることも可能であるが、これに対応して燃焼速度も低下し、結局ガス発生性能が低下することになる。

〔0007〕上記の如く、含酸素有機化合物から成るガス発生剤組成物は一般的に燃焼において、化学当量分、すなわち含酸素有機化合物分子中の炭素、水素その他の酸化される元素の燃焼に必要な量の酸素を発生させるだ

けの酸化剤を用いる際、無機アジド系化合物を用いたガス発生剤組成物に比べて発熱量が大きく、燃焼温度が高く、更に燃焼速度が小さいという欠点を有していた。

〔0008〕この様に、燃焼温度が高いことから生ずる問題は、組成物中の酸化剤成分から発生するアルカリ性ミストと一般的に多用されているステンレススチール製のクーラントとの化学反応を含むクーラントのエロージョンにより、冷却部で新たに発生する高温熱粒子と共にインフレータ外に放出されバッグの損傷を生じることである。しかし、酸化剤成分から発生するアルカリ性ミスト及び新たに発生する高温熱粒子を冷却部に到達する前に燃焼室内にスラグを形成させることにより燃焼室内部に止めることができれば、高温ガスであってもガスの熱容量が小さいため少ないクーラントを用いてバッグに決定的な損傷を与えることなくインフレータシステムを成立させることができる。このことにより、より小型形状のインフレータが成立可能となる。

〔0009〕テトラゾール誘導体をはじめ、各種含酸素有機化合物を用いた非アジド系ガス発生剤組成物が従来から検討されてきた。組成物の燃焼速度は組み合わせられる酸化剤の種類によって異なるが、一般的に 30mm/秒以下の燃焼速度を有する組成物がほとんどである。

〔0010〕燃焼速度は、所望の性能を満足させるためのガス発生剤組成物の形状に影響を与える。ガス発生剤組成物の 1 個の形状において、肉厚部分の厚みの最も小さい厚み距離とそのガス発生剤組成物の燃焼速度とによってガス発生剤組成物の燃焼時間が決定される。インフレータシステムに要求されるバッグ展開時間はおおよそ 40~60 ミリ秒にある。

〔0011〕多用されているペレット形状及びディスク形状のガス発生剤組成物をこの時間内に燃焼完了させるためには、例えば厚み 2mm で燃焼速度 20mm/秒の時 100mm 秒の時間を必要とし、所望のインフレータ性能を得ることができない。従って、燃焼速度が 20mm/秒前後のガス発生剤組成物では厚み 1mm 前後でなければ性能を満足できない。燃焼速度が 10mm/秒前後及びそれ以下の場合、より肉厚部の厚みが小さいことが必須条件となる。

〔0012〕燃焼速度を向上させるため硝酸ナトリウム及び過塩素酸カリウムのような酸化剤を組み合わせる手段が知られているが、硝酸ナトリウムでは酸化ナトリウムが、過塩素酸カリウムでは塩化カリウムが液状又は固体微粉状でインフレータ外に放出され、スラグ形成剤のない場合通常のフィルターで許容されるレベルまで放出量を抑えることは至難の技である。

〔0013〕燃焼速度が 10mm/秒前後及びそれ以下で、肉厚部の厚みを多用されているペレット形状及びディスク形状で達成するためには 0.5mm 前後及びそれ以下の厚みが必須となるが、長期間の自動車の振動に耐え且つ工業的に安定した状態でペレット形状及びディスク形

状にガス発生剤組成物を製造することは事実上不可能に近い。

〔 0 0 1 4 〕

〔課題を解決するための手段〕本発明者らは上記した問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、線燃焼速度の小さいガス発生剤組成物を成型することにより、所定の時間内に燃焼せしめること、その性能はエアバッグ用ガス発生剤として十分適用しうることを見出し、本発明に至った。

〔 0 0 1 5 〕すなわち本発明は、ガス発生剤組成物を単孔円筒状に成型してなり、該ガス発生剤組成物の $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力下における線燃焼速度 r (mm/秒) と厚み W (mm) との関係が $0.005 \leq W/(2 \cdot r) \leq 0.1$ で表される範囲にあるエアバッグ用ガス発生剤成型体、好ましくは $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力下における線燃焼速度が 1 乃至 12.5 mm/秒、更に好ましくは 5 乃至 12.5 mm/秒の範囲にあるガス発生剤組成物を単孔円筒状に成型してなるエアバッグ用ガス発生剤成型体を提供するものである。尚、本明細書中で単に線燃焼速度と記載した場合、 $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力下におけるものを意味する。

〔 0 0 1 6 〕本発明で用いられるガス発生剤組成物は含窒素有機化合物及び酸化剤にバインダー及び必要に応じスラグ形成剤を添加してなり、好ましくは、発熱を抑えるため、線燃焼速度が 1 乃至 12.5 mm/秒の範囲のものが用いられる。本発明により、線燃焼速度が 10 mm/秒前後及びそれ以下のガス発生剤組成物の適用を可能とし、且つ生成ガス品質を含めてより小型化されたインフレーションシステムが実用化可能となった。

〔 0 0 1 7 〕本発明で使用できる含窒素有機化合物としては、トリアゾール誘導体、テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体、アゾジカルボンアミド誘導体、ヒドラジン誘導体から成る群から選ばれた 1 種又はそれ以上の混合物がある。これらの具体例として、5-オキソー-1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビ-1H-テトラゾール、グアニジン、ニトログアニジン、シアノグアニジン、トリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ピウレット、アゾジカルボンアミド、カルボヒドラジド、カルボヒドラジド硝酸塩錯体、硝酸ジヒドラジド、ヒドラジン硝酸塩錯体等を用いることができる。好ましくはニトログアニジン及びシアノグアニジンであり、分子中の炭素数が少ない点からニトログアニジンは最も好ましい化合物である。ニトログアニジンとして針状結晶状の低比重ニトログアニジンと塊状結晶の高比重ニトログアニジンがあり、いずれでも使用できるが、少量の水存在下での製造時の安全性及び取り扱い易さから、高比重ニトログアニジンの使用がより好ましい。

〔 0 0 1 8 〕化合物の濃度は、分子式中の炭素元素、窒素元素及びその他の酸化される元素の数によって異なるが、通常 25 ~ 60 重量% の範囲で用いられ、好ましくは 30

~ 40 重量% の範囲で用いられる。用いられる酸化剤の種類により絶対数値は異なるが、完全酸化理論量より多いと発生ガス中の微量 CO 濃度が増大し、完全酸化理論量及びそれ以下になると発生ガス中の微量 NO_x 濃度が増大する。両者の最適バランスが保たれる範囲が最も好ましい。

〔 0 0 1 9 〕酸化剤としては種々のものが使用できるが、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から選ばれたカチオンを含む硝酸塩の少なくとも 1 種から選ばれた酸化剤が用いられる。その量は用いられるガス発生化合物の種類と量により絶対数値は異なるが 40 ~ 65 重量% の範囲で用いられ、特に上記の CO 及び NO_x 濃度に関連して 45 ~ 60 重量% の範囲が好ましい。

〔 0 0 2 0 〕その他、亜硝酸塩、過塩素酸塩等のエアバッグインフレーション分野で多用されている酸化剤も用い得るが、硝酸塩に比べて亜硝酸塩分子中の酸素数が減少すること又はバッグ外へ放出されやすい微粉状ミストの生成を減少させる等の観点から硝酸塩が好ましい。

〔 0 0 2 1 〕スラグ形成剤の機能は、ガス発生剤組成物中の特に酸化剤成分の分解によって生成するアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物をミストとしてインフレーション外へ放出することを選けるため液状から固体状に変えて燃焼室内に止める機能であり、金属成分の違いによって最適化されたスラグ形成剤を選ぶことができる。ベントナイト系、カオリン系等のアミノケイ酸塩を主成分とする天然に産する粘土並びに合成マイカ、合成カオリナイト、合成スメクタイト等の人工的粘土及び含水マグネシウムケイ酸塩鉱物の 1 種であるタルク等の少なくとも 1 種から選ばれたスラグ形成剤を用いることができる。好ましいスラグ形成剤として酸性白土を挙げることができる。

〔 0 0 2 2 〕例えば、硝酸カルシウムから発生する酸化カルシウム、粘土中の主成分である酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の三成分系における酸化混合物の粘度及び融点は各々その組成比によって 1350℃ から 1550℃ の範囲で粘度が 3.1 ポイズから約 1000 ポイズまで変化し、融点は組成により 1350℃ から 1450℃ に変化する。これらの性質を利用してガス発生剤組成物の混合組成比に応じたスラグ形成能を発揮することができる。

〔 0 0 2 3 〕スラグ形成剤の使用量は 1 ~ 20 重量% の範囲で変えることができるが、好ましくは 3 ~ 7 重量% の範囲である。多すぎると線燃焼速度の低下及びガス発生効率の低下をもたらす、少なすぎるとスラグ形成能を十分発揮することができない。

〔 0 0 2 4 〕バインダーは所望のガス発生剤組成物の成型体を得るために必須成分であり、水及び溶媒等の存在下で粘性を示し、組成物の燃焼挙動に大幅な悪影響を与えないものであれば何れでも使用可能であり、カルボキシメチルセルロースの食塩塩、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸

酪酸セルロース、ニトロセルロース、澱粉等の多量誘導体が挙げられるが、製造上の安全性と取り扱い易さから水溶性のバインダーが好ましい。カルボキシメチルセルロースの金属塩、特にナトリウム塩が最も好ましい例として挙げられる。

【0025】バインダーの使用量は3～12重量%の範囲で使用でき、更に好ましくは4～12重量%の範囲である。量的には多い例でより成型体の破壊強度が強くなるが、量が多いほど組成物中の炭素元素及び水素元素の数が増大し、炭素元素の不完全燃焼生成物である微量COガスの濃度が増大し、発生ガスの品質を低下させるため好ましくない。特に12重量%を超える量では酸化剤の相対的存在割合の増大を必要とし、ガス発生化合物の相対的割合が低下し、実用できるインフレーションシステムの成立が困難となる。

【0026】更に、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の副次的な効果として下記に述べる水を使用した成型体製造時に硝酸塩との金属交換反応によって生じる硝酸ナトリウムの分子オーダーのミクロな混合状態の存在により酸化剤である硝酸塩、特に分解温度の高い硝酸ストロンチウムの分解温度をより低温側に移行させ、燃焼性を向上させる効果を有する。

【0027】従って、本発明の実施に当って用いられる好ましいガス発生剤組成物は、

(a) 約25～60重量%、好ましくは30～40重量%のニトログアニジン

(b) 約40～65重量%、好ましくは45～65重量%の酸化剤

(c) 約1～20重量%、好ましくは3～7重量%のスラグ形成剤

(d) 約3～12重量%、好ましくは4～12重量%のバインダー

から成るガス発生剤組成物であり、特に好ましい組成物としては、

(a) 約30～40重量%のニトログアニジン

(b) 約40～65重量%の硝酸ストロンチウム

(c) 約3～7重量%の酸性白土及び

(d) 約4～12重量%のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

から成るガス発生剤組成物である。

【0028】而して、本発明によれば、

(a) 約25～60重量%のニトログアニジン

(b) 約40～65重量%の酸化剤

(c) 約1～20重量%のスラグ形成剤

(d) 約3～12重量%のバインダー

から成る燃焼速度が1～12.5mm/秒の組成物を単孔円筒状に成型してなるエアバッグ用ガス発生剤成型体が提供される。

【0029】含窒素有機化合物としてはジシアンジアミドも好ましく使用される。ガス発生剤組成物中での含窒

素有機化合物の使用量は、用いられる含窒素化合物を構成する元素の数及び分子量、酸化剤及びその他の添加剤との組み合わせにより異なるが、酸化剤その他の添加剤と組み合わせによる酸素バランスが零付近が最も好ましいが、前記した微量CO及びNO_xの発生速度に応じて酸素バランスを正側又は負側に調整することにより最適な組成物成型体を得られる。例えば、ジシアンジアミドを用いた場合、その量は8～20重量%の範囲が好ましい。

【0030】本発明で用いられる酸素を含む酸化剤としては、エアバッグ用ガス発生剤の分野で公知の酸化剤を用いることができるが、基本的には残渣成分が液体又は気体状態になり、冷却剤及びフィルター剤への熱的負荷を掛けることを低減できるよう、高融点物質を生成する性質を有する酸化剤を用いることが好ましい。

【0031】例えば、硝酸カリウムは、一般的にガス発生剤で使用される酸化剤であるが、燃焼時の主たる残渣成分は酸化カリウムもしくは炭酸カリウムであり、酸化カリウムは約350℃で過酸化カリウムと金属カリウムに分解し、更には過酸化カリウムは融点763℃であり、ガス発生器作動状態では液体又は気体状態となり、前記の冷却剤及びフィルター剤への熱的負荷を考慮すると好ましくない。

【0032】本発明で好ましく用いられる具体的な酸化剤としては硝酸ストロンチウムが挙げられる。硝酸ストロンチウムの燃焼時の主たる残渣成分は融点2430℃の酸化ストロンチウムであり、ガス発生器作動状態でもほとんど固体状態である。

【0033】本発明における酸化剤の使用量は含窒素有機化合物を完全に燃焼するのに十分な酸化剤量であれば特に制限されず、総燃焼速度及び発熱量を制御するために適宜変更できるが、ジシアンジアミドに対し酸化剤として硝酸ストロンチウムを用いた場合、11.5～55重量%であることが好ましい。

【0034】本発明の好ましいガス発生剤組成物の一つとしては、ジシアンジアミドを8乃至20重量%、硝酸ストロンチウムを11.5乃至55重量%、酸化剤を24.5乃至80重量%、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を0.5乃至8重量%含有するものがあげられるが、本発明はジシアンジアミドを8乃至20重量%、硝酸ストロンチウムを11.5乃至55重量%、酸化剤を24.5乃至80重量%、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を0.5乃至8重量%含有するガス発生剤組成物をも提供するのである。

【0035】一般に火災組成物をバインダーを用いて特定の厚みに成型するためには従来より知られる方法、例えば打錠成型、押出成型等を用いることができるが、本発明のようにエアバッグ用ガス発生剤として使用する場合には、総燃焼速度の点から、比較的薄い成型体にするのが好ましく、かつ必要な強度を持たせるために

は、成型体を単孔円筒状に成型し、この成型を圧伸成型法を適用して行うことが好ましい。

〔0036〕本発明においては上記のガス発生剤組成物を乾式混合した後、水を加え十分均一になるまでスラリー混合し、金型を備えた圧伸成型機を用いて成型し、適当な長さに裁断し、乾燥することにより、エアバッグシステムへの適用が十分可能な性能のガス発生剤成型体が得られた。

〔0037〕圧伸成型の後に適当な長さに裁断することにより、ガス発生剤を図1に示すような単孔円筒状に加工できる。更に圧伸成型法では、金型を用いて外径を一定に保ち内径を変化させることにより厚さを調整することが可能である。

〔0038〕このような形状にすることにより、発熱が抑えられかつ円筒の外周及び内面からの燃焼が可能であり、エアバッグに適用するに足る優れた燃焼速度が得られる。単孔円筒状成型体の外径（R）、内径（d）及び長さ（L）はガス発生剤への応用が可能な範囲で適宜設定できるが、実用性及び燃焼速度を考慮すると、外径が6mm以下、厚み $W = (R - d) / 2$ に対する長さの比（ L / W ）が1以上であることが望ましい。従来このような形状を有する成型体は発射薬、推進薬の分野では知られているが、エアバッグ用ガス発生剤に応用した例はない。本発明の成型体を用いた場合、燃焼速度が小さい場合でも所望の燃焼時間内に燃焼し、且つスラグ形成剤の併用により、除熱のための付加的な部品を必要とせず、ガス発生剤自体の小型化が可能である。

〔0039〕本発明で使用される成型体を得る製造方法の好ましい実施態様を次に説明する。先ず、原料の粒度及び嵩密度に依存して、所望の最終ガス発生剤組成物の外割りで10～30%までの水を用い混練操作により組成物塊をつくる。混合の順序は特に指定がなく、製造上最も安全が保たれる順序でよい。ついで、場合により過剰の水分を除いた後、組成物塊を単孔円筒形状とする一定形状の金型を通して通常40～80kg/cm²、場合によって130～140kg/cm²の加圧条件下で押出し単孔円筒状の紐状体をつくる。更に、紐状体の表面が乾燥状態になる前に裁断機により所望の長さに裁断後、乾燥することにより所望の成型体を得ることができる。ガス発生剤組成物の線燃焼速度は、空素置換された容量1リットルの容器中、70kgf/cm²の圧力で燃焼させ、圧力センサーにより記録される容器内圧力変化を解析することにより得られる。

〔0040〕成型体の形状は最終組成物の線燃焼速度によって決定されるが、線燃焼速度が10mm/秒前後及びそれ以下の組成物においては外径1.5～3mm、長さ0.5～5mmの単孔円筒状成型体とすることが好ましい。特にニトログアニジン35重量%、硝酸ストロンテウム50重量%、酸性白土5重量%、カルボキシメチルセルロースの

ナトリウム塩10重量%から成る組成物においては、外径2.2～2.75mm、内径0.56～0.80mm、長さ2.5～3.2mmの単孔円筒状成型体とすることが好ましい。

〔0041〕更に本発明は、

- A. (a) 約25～60重量%の含窒素有機化合物
- (b) 約40～65重量%の酸化剤
- (c) 約1～20重量%のスラグ形成剤
- (d) 約3～12重量%のバインダー

から成る組成物を

B. 水又は溶媒を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を金型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥した

エアバッグ用ガス発生剤成型体を用いたインフレーションシステムをも提供するものである。

〔0042〕本発明に基づくガス発生剤組成物をインフレーションシステムとして使用する場合特に制限はないが、ガス発生剤組成物の特徴が生かされるインフレーション構造を有するものとの組合せが最適である。

〔0043〕

〔実施例〕以下実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

〔0044〕実施例1

高比重ニトログアニジン（以下、NQと略す）35部（以下、部は重量部を示す）に組成物全体の量に対して15部に相当する水を添加し混合捏和する。別に硝酸ストロンテウム50部、酸性白土5部及びカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩10部を乾式で混合し、前記の混練粉に添加後さらに捏和する。ついで捏和混合物を外径2.5mm、内径0.80mmの金型を通して圧力80kg/cm²の加圧条件下で押出し単孔円筒状の紐状体をつくる。更に、この紐状体を裁断機により2.12mmの長さに裁断し、水分を十分に乾燥してガス発生剤成型体とした。このガス発生剤成型体38gを用いた室温における60リットルのタンク試験結果を以下に示した。尚、本ガス発生剤組成物の線燃焼速度は8.1mm/秒であった。タンク最大圧力1.83kg/cm²、最大圧力到達時間55ミリ秒であった。また、タンク内のミスト量は700mg以下でタンク内は非常にきれい、微量のCO及びNO_x等のガス濃度は自動車メーカーの要求値内であった。

〔0045〕実施例2～4及び比較例1～3

各成分の重量部又は成型体の形状を表1に示す如く変えた以外は実施例1と同様にしてガス発生剤組成物成型体を作った。

〔0046〕

〔表1〕

	含窒素 有機化合物	硝酸ストロ ンチウム	スラグ形成剤	バインダー	外径×内径×長さ
実施例 2	NQ 26	55	酸性白土 7	CMC 10	2.5×0.8×2.14
実施例 3	NQ 31	56	同 3	CMC 10	2.5×0.8×2.14
実施例 4	NQ 29	54	酸性白土 7	CMC 10	2.2×0.56×3.0
比較例 1	NQ 33	52	なし	CMC 10	2.5×0.8×2.14
比較例 2	NQ 52	46	なし	澱粉 2	5.0× — ×1.39
比較例 3	NQ 52	58	なし	CMC 10	5.0× — ×1.27

〔 0047 〕 実施例 1～4 及び比較例 1～3 の各ガス発生剤組成物の線燃焼速度と一定のガス発生量を発生するために必要な組成物量を用いた時の総発熱量を表 2 に示した。

〔 0048 〕

〔 表 2 〕

	線燃焼速度 (mm/秒)	総発熱量 (Kcal)
実施例 1	8.1	25.2
実施例 2	10.0	33.3
実施例 3	9.4	31.9
実施例 4	9.3	30.2
比較例 1	7.3	31.1
比較例 2	7.8	27.8
比較例 3	8.5	31.1

〔 0049 〕 タンク試験の結果を表 3 に示した。

〔 0050 〕

〔 表 3 〕

組成物	質量	タンク 最大圧力	最大圧力 到達時間	ミスト量	CO及びNO、等の ガス濃度
実施例 2	44.6	1.95	58	実施例 1 と同等	実施例 1 より NO、が若干高いが許容範囲内
実施例 3	43.0	3.05	48	実施例 1 と同等	CO、NO、レベルが最も低い
実施例 4	40.6	1.44	62	実施例 1 と同等	実施例 2 より NO、が更に高い
比較例 1	41.3	2.24	33	ミストが多く タンク内が汚い	COレベルが高い
比較例 2	37.4	0.52	50		十分に燃焼していない
比較例 3	41.9	インフレーター容器が壊れた。			

〔 0051 〕 実施例 5

ジシアンジアミド 12 部、硝酸ストロンチウム 53 部、酸化銅 30 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 5 部の各粉末を乾式でよく混合し、更に水 12.5 部を加えて十分均一になるまでスラリー混合を行った。スラリー混合

後、外径 1.6mm の、内径 0.56mm の金型を備えた圧伸成型機を用いて、成型圧力 60乃至 70kgf/cm²、圧伸速度 0.2cm/分で圧伸成型を行い、長さ約 5mm に切断した。切断後、50℃、15時間以上の乾燥を行い、ガス発生剤組成物（線燃焼速度 7.4mm/秒、総発熱量 22.2Kcal）

とした。重量収率80%以上でガス発生剤組成物が得られた。このガス発生剤組成物54gを用いて所定のタンク試験（特公昭52-3620、特公昭64-6156記載の方法）を行った。タンク圧力1.22kg/cm²、最高圧力到達時間50m秒が得られ、金属製除熱剤及びフィルターの損傷なく実用に供される所望の範囲の値を示した。

〔0052〕実施例6

ジシアンジアミド10部、硝酸ストロンチウム35部、酸化銅50部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩5部に添加量を変え、組成物の重量を65gとした他は実施例5と全く同様にしてガス発生剤組成物を製造し（総燃焼速度7.6mm/秒、総発熱量22.1Kcal）、実施例5と同様にしてタンク試験を行った。タンク圧力1.31kg/cm²、最高圧力到達時間55m秒が得られ、金属製除熱剤及びフィルターの損傷なく実用に供される所望の範囲の値を示した。

〔0053〕実施例7

ジシアンジアミド13部、硝酸ストロンチウム32部、酸化銅50部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩5部に添加量を変え、実施例5と同様にしてガス発生剤組成物を製造し、外径1.15mmφ、内径0.34mmφ、長さ0.52mmに成型した。総燃焼速度6.1mm/秒、総発熱量22.2Kcal。この成型体67gを用いて実施例5と同様にしてタンク試験を行った。タンク圧力1.67kg/cm²、最高圧力到達時間47m秒が得られ、金属製除熱剤及びフィルターの損傷なく性能調整可能範囲のより広い結果が得られた。

〔0054〕比較例4

実施例5と全く同様の組成にてスラリー混合を行い、スラリー混合後通常の打錠成型機で径5mmφ、厚み1mmで薄片ペレット状に成型したが、仕込み重量に対して薄片ペレットの重量収率が20%以下で且つペレットは実用に耐える強度を示さなかった。

〔0055〕比較例5

ジシアンジアミド23部、硝酸ストロンチウム57部、酸化銅20部の各粉末を水10部を加えて十分均一に混合し、湿後通常の打錠成型機で径5mmφ、厚み2mmで薄片ペレット状に成型した（総燃焼速度24.0mm/秒、総発熱量8.6Kcal）。組成物50gを用いて実施例5と同様にしてタンク試験を行ったが、フィルターの損傷が著しく所望のタンク圧力を得ることができなかった。

〔0056〕比較例6

ジシアンジアミド19部、硝酸カリウム31部、酸化銅50部とした以外は比較例2と全く同様にしてペレット状に成型し（総燃焼速度9.1mm/秒、総発熱量25.3Kcal）、成型体60gを用いて実施例5と同様にしてタンク試験を行った。燃焼完了時間が100m秒以上となり実用上の性能を満たすことができなかった。

〔0057〕実施例5～7の各ガス発生剤組成物の総燃焼速度と一定のガス発生量を生ずるに必要な組成物量を用いたときの総発熱量を表4に示した。

〔0058〕

〔表4〕

	ガス発生剤組成物（物質名／重量%）			総燃焼速度 (mm/秒)	総発熱量 (Kcal)	必要組成物量 (g)
	含窒素有機化合物	酸化剤	バインダー			
実施例5	DCDA/10	Sr(NO ₃) ₂ /45 CuO/40	CMC/5	6.2	20.5	64.0
実施例6	DCDA/17	Sr(NO ₃) ₂ /48 CuO/30	CMC/5	7.2	23.8	72.2
実施例7	DCDA/13	Sr(NO ₃) ₂ /35 CuO/50	CMC/2	8.3	21.5	65.9

〔0059〕

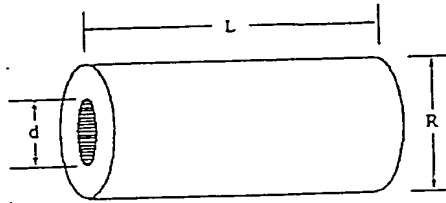
〔発明の効果〕本発明によると従来安全性の面からは注目されつつも総燃焼速度が小さく満足できる性能を出し得なかったガス発生剤組成物において、低い発熱量及び高い燃焼性能を示すガス発生剤成型体とすることが可能であり、含窒素有機化合物及び酸化剤を含む新規なエアバッグ用ガス発生剤組成物及びこれを用いた成型体が提

供される。本発明により、ガス発生器を小型化しエアバッグシステムへ適用する道が開かれた。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕本発明のエアバッグ用ガス発生剤成型体の外観を要し、Lは長さ、Rは外径を、dは内径を意味する。

(図 1)



フロントページの続き

(72) 発明者 松田 直樹
兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0 - 3 - 3
4 3